

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月24日

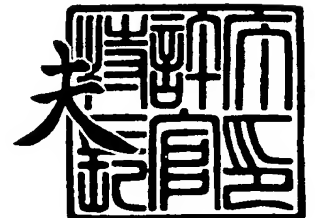
出願番号
Application Number: 特願2003-080407
[ST. 10/C]: [JP 2003-080407]

出願人
Applicant(s): 太陽誘電株式会社

2004年 3月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2004-3014879



【書類名】 特許願

【整理番号】 JP02-0061

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C04B 35/46

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 太陽誘電株式会
社内

 【氏名】 川村 知栄

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 太陽誘電株式会
社内

 【氏名】 棚田 淳

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号 太陽誘電株式会
社内

 【氏名】 茶園 広一

【特許出願人】

 【識別番号】 000204284

 【氏名又は名称】 太陽誘電株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100069981

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 吉田 精孝

 【電話番号】 03-3508-9866

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100087860**【弁理士】****【氏名又は名称】** 長内 行雄**【電話番号】** 03-3508-9866**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 008866**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9712734**【プルーフの要否】** 要

**【書類名】 明細書**

【発明の名称】 ペロブスカイト構造を有するセラミック粉末の製造方法と、ペロブスカイト構造を有するセラミック粉末と、セラミック電子部品及びその製造方法と、積層セラミックコンデンサ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミック粉末を非湿式処理により合成し、合成後のセラミック粉末を液中で熱処理する、

ことを特徴とするペロブスカイト構造を有するセラミック粉末の製造方法。

【請求項 2】 非湿式処理は、固相法、シュウ酸塩法、クエン酸法及び気相法のうちの何れか 1 つの合成法である、

ことを特徴とする請求項 1 に記載のペロブスカイト構造を有するセラミック粉末の製造方法。

【請求項 3】 熱処理温度は 80℃以上である、

ことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のペロブスカイト構造を有するセラミック粉末の製造方法。

【請求項 4】 熱処理に使用される液は $pH > 7$ である、

ことを特徴とする請求項 1～3 の何れか 1 項に記載のペロブスカイト構造を有するセラミック粉末の製造方法。

【請求項 5】 熱処理に使用される液は ABO_3 で表されるセラミック粉末の A サイト金属イオンを所定濃度で含む、

ことを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項に記載のペロブスカイト構造を有するセラミック粉末の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の製造方法によって得られた結晶格子が正方晶系のセラミック粉末であって、粒子径が $0.2 \mu m$ 以下で、結晶格子の c/a 軸比が 1.006 以上で、1 粒子内の空孔の占める面積が 5% 以下である、

ことを特徴とするペロブスカイト構造を有するセラミック粉末。

【請求項 7】 請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の製造方法によって得られた結晶格子が立方晶系のセラミック粉末であって、粒子径が $0.2 \mu m$ 以下で、結

晶格子の XRD ピーク (111) 半価幅が 0.270° 以下で、1 粒子内の空孔の占める面積が 5 % 以下である、

ことを特徴とするペロブスカイト構造を有するセラミック粉末。

【請求項 8】 標準偏差／平均粒径で表される粒度分布が 30 % 未満である、
ことを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のペロブスカイト構造を有するセラミック粉末。

【請求項 9】 結晶格子が正方晶系のセラミック粉末であって、粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以下で、結晶格子の c/a 軸比が 1.006 以上で、1 粒子内の空孔の占める面積が 5 % 以下である、

ことを特徴とするペロブスカイト構造を有するセラミック粉末。

【請求項 10】 結晶格子が立方晶系のセラミック粉末であって、粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以下で、結晶格子の XRD ピーク (111) 半価幅が 0.270° 以下で、1 粒子内の空孔の占める面積が 5 % 以下である、

ことを特徴とするペロブスカイト構造を有するセラミック粉末。

【請求項 11】 標準偏差／平均粒径で表される粒度分布が 30 % 未満である、
ことを特徴とする請求項 9 または 10 に記載のペロブスカイト構造を有するセラミック粉末。

【請求項 12】 請求項 6 ～ 11 の何れか 1 項に記載のセラミック粉末を原料として作成された誘電体部を備える、

ことを特徴とするセラミック電子部品。

【請求項 13】 請求項 6 ～ 11 の何れか 1 項に記載のセラミック粉末を原料として誘電体部を作成する工程を備える、

ことを特徴とするセラミック電子部品の製造方法。

【請求項 14】 請求項 6 ～ 11 の何れか 1 項に記載のセラミック粉末を原料として作成された誘電体部と、誘電体部の相異なる面に端縁が交互に露出するように埋設された多数の内部電極と、内部電極の露出端と接続するように誘電体部の表面に形成された一対の外部電極とを備える、

ことを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項 15】 請求項 6～11 の何れか 1 項に記載のセラミック粉末を主成分とするスラリーを用いてグリーンシートを作成する工程と、

グリーンシートに所定配列の未焼成内部電極層を形成する工程と、

未焼成内部電極層が形成されたグリーンシートを積層、圧着して未焼成積層物を得る工程と、

未焼成積層物をチップサイズに分断してこれを焼成することにより相対する端面に焼成後の内部電極が交互に露出した単位チップを得る工程と、

内部電極の露出端と接続するように単位チップの表面に一对の外部電極を形成する工程とを備える、

ことを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ペロブスカイト構造を有するセラミック粉末の製造方法と、ペロブスカイト構造を有するセラミック粉末と、セラミック電子部品及びその製造方法と、積層セラミックコンデンサ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ペロブスカイト構造を有するセラミック粉末、例えば、チタン酸バリウム (BaTiO_3) 粉末は、積層セラミックコンデンサ等のセラミック電子部品のための誘電材料として広く用いられている。セラミック電子部品には近年において小型化が求められており、例えば、積層セラミックコンデンサにおいて小型化を実現するには誘電体層の薄層化、つまりグリーンシートの薄層化が必至であり、この薄層化にはスラリー構成材料であるセラミック粉末の微細化と共に結晶格子の結晶性向上が重要となる。

【0003】

ペロブスカイト構造を有するセラミック粉末を得るための合成法として水熱法、加水分解法、固相法、シュウ酸塩法、クエン酸法、気相法等が知られており、近年にあっては各々の合成法でも粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下のセラミック粉末を得る

ことが可能となっているが、一般には、これら合成法の中でもより微細なセラミック粉末が得られる水熱法や加水分解法、所謂、湿式法が主として用いられている。

【0004】

【特許文献1】

特開 2002-234771 号公報

【特許文献2】

特開 2001-316114 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記の湿式法では、合成過程で結晶格子内にOH基が取り込まれるため結晶性が低く、十分な誘電特性が得にくい不具合がある。この不具合を解消するため、従来では合成後のセラミック粉末に大気中で再熱処理を施して残存OH基を除去しているが、この再熱処理を行うことにより粒成長が起こり、結晶格子の結晶性が高まって誘電特性が向上する反面、粒子内のOH基が存在していた部分に空孔が形成されて誘電率に寄与しない体積割合が増加し、相対的に誘電率が低下する不具合を生じる。

【0006】

本発明は前記事情に鑑みて創作されたもので、その目的とするところは、結晶格子の結晶性が高く誘電特性に優れたセラミック粉末を得ることができる製造方法と、この製造方法によって得られたセラミック粉末と、このセラミック粉末を用いて作成されたセラミック電子部品及び及びその製造方法と、前記のセラミック粉末を用いて作成された積層セラミックコンデンサ及びその製造方法を提供することをその目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するため、本発明に係るペロブスカイト構造を有するセラミック粉末の製造方法は、セラミック粉末を非湿式処理により合成し、合成後のセラミック粉末を液中で熱処理する、ことをその特徴とする。

【0008】

また、本発明に係るペロブスカイト構造を有するセラミック粉末は、結晶格子が正方晶系のセラミック粉末であって、粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下で、結晶格子の c/a 軸比が 1.006 以上で、1粒子内の空孔の占める面積が 5% 以下である、ことをその特徴とする。

【0009】

さらに、本発明に係るペロブスカイト構造を有するセラミック粉末は、結晶格子が立方晶系のセラミック粉末であって、粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下で、結晶格子のXRDピーク(111)半価幅が 0.270° 以下で、1粒子内の空孔の占める面積が 5% 以下である、ことをその特徴とする。

【0010】

さらに、本発明に係るセラミック電子部品は、前記のセラミック粉末を主成分とする成形体を焼成して得た誘電体部を備える、ことをその特徴とする。

【0011】

さらに、本発明に係るセラミック電子部品の製造方法は、前記のセラミック粉末を主成分とする成形体を焼成して誘電体部を得る工程を備える、ことをその特徴とする。

【0012】

さらに、本発明に係る積層セラミックコンデンサは、前記のセラミック粉末を主成分とする誘電体部と、誘電体部の相異なる面に端縁が交互に露出するように埋設された多数の内部電極と、内部電極の露出端と接続するように誘電体部の表面に形成された一対の外部電極とを備える、ことをその特徴とする。

【0013】

さらに、本発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法は、前記のセラミック粉末を主成分とするスラリーを用いてグリーンシートを作成する工程と、グリーンシートに所定配列の未焼成内部電極層を形成する工程と、未焼成内部電極層が形成されたグリーンシートを積層、圧着して未焼成積層物を得る工程と、未焼成積層物をチップサイズに分断してこれを焼成することにより相対する端面に焼成後の内部電極が交互に露出した単位チップを得る工程と、内部電極の露出端

と接続するように単位チップの表面に一对の外部電極を形成する工程とを備える、ことをその特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明に係るペロブスカイト構造を有するセラミック粉末の製造方法は、

(1)セラミック粉末を非湿式処理により合成する第1ステップ

(2)合成後のセラミック粉末を液中で熱処理する第2ステップ

を備える。

【0015】

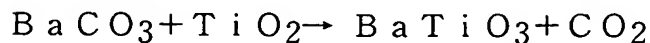
ペロブスカイト構造を有するセラミック粉末は、誘電材料として一般的なチタン酸バリウム (BaTiO_3) 粉末の他に、 BaTiO_3 の Ba サイトの一部または全部が Sr, Ca, Pb, Y, 希土類元素等で置換されたものの粉末や、 BaTiO_3 の Ti サイトの一部または全部が Sn, Zr, Nb, W, Sb 等で置換されたものの粉末を指す。つまり、ペロブスカイト構造を有するセラミック粉末には、 ABO_3 で表される酸化物であって、A サイトが Ba, Sr, Ca, Pb, Y, 希土類元素等から成り、B サイトが Ti, Sn, Zr, Nb, W, Sb 等から成るものが含まれる。

【0016】

前記第1ステップにおける非湿式処理は、湿式法と称される水熱法や加水分解法のように水等の溶媒系の反応環境でセラミック粉末を合成する処理を指すものではなく、非溶媒系の反応環境でセラミック粉末を合成する処理を指す。具体的には、湿式法には含まれない固相法、シュウ酸塩法、クエン酸法及び気相法のうちの何れか1つの合成法を指す。

【0017】

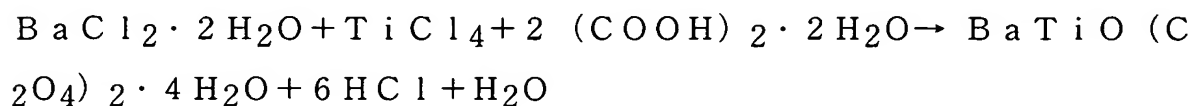
チタン酸バリウムを例に挙げて説明すれば、前記の固相法は、炭酸バリウム (BaCO_3) 粉末と酸化チタン (TiO_2) 粉末を混合した後、これを 800°C 以上の温度で仮焼することによりチタン酸バリウム粉末を得る方法であり、



の反応式によって表される。

【0018】

また、チタン酸バリウムを例に挙げて説明すれば、前記のシュウ酸塩法は、バリウム (Ba) とチタン (Ti) を含む水溶液とシュウ酸 ($(\text{COOH})_2$) とを反応させてバリウム及びチタン等を含む複塩を生成させた後、この複塩を加熱分解することによりチタン酸バリウム粉末を得る方法であり、バリウム及びチタン等を含む複塩の生成は



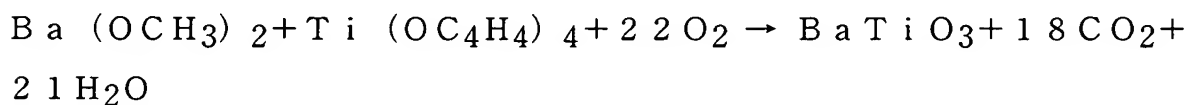
の反応式によって表される。

【0019】

さらに、チタン酸バリウムを例に挙げて説明すれば、前記のクエン酸法は、クエン酸バリウム水溶液とクエン酸チタニウム水溶液を反応させてバリウム及びチタン等を含む複塩を生成させた後、この複塩を加熱分解することによりチタン酸バリウム粉末を得る方法である。

【0020】

さらに、チタン酸バリウムを例に挙げて説明すれば、前記の気相法は、バリウム (Ba) 及びチタン (Ti) のそれぞれのアルコール溶液を酸素または空気と共に噴霧化して高温の燃焼室に吹き込んで加熱分解してチタン酸バリウム粉末を得る方法であり、



の反応式によって表される。

【0021】

前記第2ステップにおける熱処理は、合成後のセラミック粉末の結晶格子の結晶性を高めるための処理を指し、詳しくは、結晶格子が正方晶系の場合には結晶格子の正方晶性を高めるための処理を指し、結晶格子が立方晶系の場合には結晶格子の立方晶性を高める処理を指す。この熱処理は、合成後のセラミック粉末を水 (H_2O) や所定の水溶液等の液に投入し、液を媒体としてセラミック粉末に熱エネルギーを付与することにより実現される。

【0022】

熱処理温度は80℃以上が好ましく、80℃未満では結晶格子の結晶性を高める効果はあまり期待できない。熱処理の時間には特段制限はないが、60分以上であれば十分な熱処理を行うことができる。また、熱処理時の圧力は0.1 MPa以上であれば十分な効果が期待できる。

【0023】

この熱処理により結晶格子の結晶性が何故に高まるかは定かではないが、後述する実験及び検証によれば、結晶格子が正方晶系のセラミック粉末、例えばチタン酸バリウム粉末の場合には熱処理前と後ではセラミック粉末における結晶格子の c/a 軸比が増加していることが認められる。結晶格子が正方晶系の場合、結晶格子の c/a 軸比が1.003よりも小さく立方晶に近くなると強誘電性が得られないとされているが、前記の熱処理によれば1.003未満であった c/a 軸比が1.006以上となり、結晶格子の正方晶性が高められて十分な強誘電性を示すものとなる。

【0024】

一方、結晶格子が立方晶系のセラミック粉末、例えばチタン酸ストロンチウム粉末の場合には熱処理前と後ではセラミック粉末における結晶格子のXRDピーク(111)半価幅が減少していることが認められる。半価幅が狭まることは、結晶性が良くなる(歪みが小さくなる)、或いは、結晶サイズが増大することを意味する。また、結晶性が良好な場合、誘電損失が小さい傾向が確認されている。結晶格子のXRDピーク(111)半価幅が 0.275° よりも大きくなると誘電損失が大きくなり、製品として問題が生じるとされているが、前記の熱処理によれば 0.275° よりも高値であったXRDピーク(111)半価幅が 0.270° 以下となり、誘電損失が低下し電気的特性に優れたものとなる。

【0025】

また、熱処理用の液のpHは7でも構わないが、pHが7よりも大きなアルカリ性の液を用いれば、平均粒径よりも小さな微細粉、例えば粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満の粉末を熱処理過程で溶かし、粒度分布(標準偏差/平均粒径)が狭い、具体的には粒度分布が30%未満のセラミック粉末を得ることができ、pHが8以

上の液を使用すれば粒度分布をさらに狭くして粒径の揃ったセラミック粉末を得ることができる。

【0026】

さらに、熱処理用の液は水であっても構わないが、好ましくは前記 ABO_3 で表されるセラミック粉末の A サイト金属イオンを所定濃度で含む水溶液、望ましくは、処理粉末に含まれる A サイト金属のモル数の 0.1 倍以上の A サイト金属を含む水溶液を使用する。このようにすれば、熱処理過程でセラミック粉末の A サイト金属イオンが液中に溶出することを抑制して、セラミック粉末の組成が変化することを防止することができる。

【0027】

以下に、チタン酸バリウム (BaTiO_3) 粉末の製造に本発明を適用した具体例について説明する。尚、チタン酸バリウムは結晶格子が正方晶系であるため、後述の結晶性の変化は結晶格子の c/a 軸比の変化によって評価した。

【0028】

【実施例 1】

まず、原材料である炭酸バリウム (BaCO_3) 粉末と酸化チタン (TiO_2) 粉末を Ba/Ti モル比が 1.0 となるように秤量して混合した後、これを 900℃ の温度で仮焼することにより、固相法による合成によってチタン酸バリウム粉末を得た。因みに、合成後のチタン酸バリウム粉末の粒径は 0.2 μm 以下で、粒度分布 (標準偏差/平均粒径) が 40% で、結晶格子の c/a 軸比は 1.003 であった。

【0029】

次に、合成後のチタン酸バリウム粉末を、処理粉末に含まれるバリウム (Ba) のモル数の 0.2 倍のバリウムを含み且つ pH が 12 に調製された水酸化バリウム水溶液が入った密閉容器に入れ、温度が 60℃, 70℃, 80℃, 90℃, 100℃ となるようにそれぞれ維持した状態で 60 分間熱処理し、チタン酸バリウム粉末を得た。

【0030】

このようにして得られたチタン酸バリウム粉末の粒度分布と結晶格子の c/a

軸比の数値を判定結果と共に表 1 に示す。

【0031】

因みに、前記の粒度分布は、得られた粉末の粒径計測を行い、標準偏差を平均値で割った値を算出する方法によって求めた。粒径計測の方法としては、得られた粉末の走査型電子顕微鏡（SEM）観察を行い、5 万倍で画面サイズ 7.3 cm×9.5 cm の写真に撮影し、写真上の粒子全数について Feret 径を計測した。計測粒子数が 300 粒子に満たない場合は、別視野の SEM 写真を複数枚撮影し、300 粒子以上になるように計測した。尚、Feret 径とは、粒子を挟む 2 本の平行接線間の距離で定義される定方向接線径である（粉体工学会編「粒子計測技術」日刊工業新聞社、P7（1994））。

【0032】

また、前記の結晶格子の c/a 軸比は、得られた粉末に対して粉末 X 線回折測定を行い、この測定により得たプロファイルをリートベルト解析によりフィッティングし、格子定数を算出する方法（F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324（2000）198）によって求めた。

【0033】

【表 1】

試料番号	処理液の温度(°C)	処理液の pH	処理液の Ba モル比	処理時間 (min)	粒度分布 (標準偏差/平均粒径)	結晶性 (c/a 軸比)	評価
1-1	60	12	0.2	60	36%	1.004	×
1-2	70	12	0.2	60	35%	1.004	×
1-3	80	12	0.2	60	21%	1.006	○
1-4	90	12	0.2	60	21%	1.007	○
1-5	100	12	0.2	60	20%	1.008	○

【0034】

表 1 に示すように、処理温度が 80℃ 以上の試料番号 1-3, 1-4, 1-5 では結晶格子の c/a 軸比が 1.006 以上に上昇していて、処理粉末の結晶性が向上していることが確認できる。これに対し、処理温度が 70℃ 以下の試料番号 1-1, 1-2 では結晶格子の c/a 軸比に若干の上昇は見られるものの、試料番号 1-3～1-5 ような効果は得られないことが確認できる。

【0035】

【実施例 2】

まず、実施例 1 と同様に、固相法による合成によってチタン酸バリウム粉末を得た。

【0036】

次に、合成後のチタン酸バリウム粉末を、pH が 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 に調製され且つ処理粉末に含まれるバリウム (Ba) のモル数の 0.2 倍のバリウムを含む水酸化バリウム水溶液がそれぞれ入った密閉容器に入れ、液温度が 100℃ となるように維持した状態で 60 分間熱処理し、チタン酸バリウム粉末を得た。前記の pH 調製された液は、水にチタン酸バリウム粉末の物性に影響のない酢酸、アンモニア水または水酸化物塩を添加することによって作成した。

【0037】

このようにして得られたチタン酸バリウム粉末の粒度分布と結晶格子の c/a 軸比の数値を判定結果と共に表 2 に示す。尚、粒度分布と結晶格子の c/a 軸比を求める方法は実施例 1 と同様である。

【0038】

【表 2】

試料番号	処理液の 温度(°C)	処理液の pH	処理液の Baモル比	処理時間 (min)	粒度分布 (標準偏差/平均粒径)	結晶性 (c/a 軸比)	評価
2-1	100	6	0.2	60	40%	1.003	×
2-2	100	7	0.2	60	33%	1.008	○
2-3	100	8	0.2	60	29%	1.008	○
2-4	100	9	0.2	60	27%	1.008	○
2-5	100	10	0.2	60	22%	1.008	○
2-6	100	11	0.2	60	21%	1.009	○
2-7	100	12	0.2	60	20%	1.009	○
2-8	100	13	0.2	60	20%	1.009	○

【0039】

表 2 に示すように、液の pH が 8 以上の試料番号 2-3, 2-4, 2-5, 2-6, 2-7, 2-8 では粒度分布が 30% 未満に狭くなっており、処理粉末の粒度分布が向上していることが確認できる。また、液の pH が 7 の試料番号 2-

2でも試料番号2-3～2-8に比べて程度は落ちるものの、粒度分布については同様の効果が得られることが確認できる。これに対し、液のpHが6（酸性）の試料番号2-1では粒度分布に変化がなく、試料番号2-3～2-8のような効果は得られないことが確認できる。

【0040】

【実施例3】

まず、実施例1と同様に、固相法による合成によってチタン酸バリウム粉末を得た。

【0041】

次に、合成後のチタン酸バリウム粉末を、処理粉末に含まれるバリウム（Ba）のモル数の0倍，0.1倍，0.2倍，0.3倍，0.4倍のバリウムを含み且つpHが12に調製された水酸化バリウム水溶液がそれぞれ入った密閉容器に入れ、液温度が100℃となるように維持した状態で60分間熱処理し、チタン酸バリウム粉末を得た。前記のBaモル数が調製された液は、水に水酸化バリウム（Ba(OH)₂）または塩化バリウム（BaCl₂・2H₂O）を添加することによって作成した。

【0042】

このようにして得られたチタン酸バリウム粉末の粒度分布と結晶格子のc/a軸比の数値を判定結果と共に表3に示す。尚、粒度分布と結晶格子のc/a軸比を求める方法は実施例1と同様である。

【0043】

【表3】

試料番号	処理液の 温度(℃)	処理液の pH	処理液の Baモル比	処理時間 (min)	粒度分布 (標準偏差/平均粒径)	結晶性 (c/a軸比)	処理前後のBa/Ti 比変化(モル比)	評価
3-1	100	12	0	60	21%	1.006	0.010	○
3-2	100	12	0.1	60	21%	1.008	0.005	○
3-3	100	12	0.2	60	20%	1.009	0.000	○
3-4	100	12	0.3	60	20%	1.009	-0.001	○
3-5	100	12	0.4	60	20%	1.009	-0.003	○

【0044】

表3に示すように、液に含まれるバリウム（Ba）のモル数が0.1倍以上の

試料番号 3-2, 3-3, 3-4, 3-5 では熱処理前後の Ba/Ti 比 (モル比) の変化が 0.005 以下であり、処理粉末の A サイト金属であるバリウムの溶出が抑制されていることが確認できる。

【0045】

以上の実験及び検証からすれば、前記の第 2 ステップにおける熱処理温度は 80℃ 以上が好ましく、また、処理液の pH は 7 もしくは 7 よりも大きいアルカリ性であることが好ましいと判断できる。また、処理液に含まれる Ba モル数は 0.1 倍以上で好結果が期待できると判断できる。

【0046】

以下に、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 粉末の製造に本発明を適用した具体例について説明する。尚、チタン酸ストロンチウムは結晶格子が立方晶系であるため、結晶性の変化は結晶格子の XRD ピーク (111) 半価幅の変化によって評価した。

【0047】

【実施例 4】

まず、原材料である塩化ストロンチウム (SrCl_2) と塩化チタン (TiCl_4) を溶質とする水溶液をシュウ酸 ($(\text{COOH})_2$) とを反応させて $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を生成した後、これを 800℃ で仮焼することにより、シュウ酸塩法による合成によってチタン酸ストロンチウム粉末を得た。因みに、合成後のチタン酸ストロンチウム粉末の粒径は 0.2 μm 以下で、粒度分布 (標準偏差/平均粒径) が 46% で、結晶格子の (111) 面のピーク半価幅は 0.280° であった。

【0048】

次に、合成後のチタン酸ストロンチウム粉末を、処理粉末に含まれるストロンチウム (Sr) のモル数の 0.2 倍のストロンチウムを含み且つ pH が 12 に調製された水酸化ストロンチウム水溶液が入った密閉容器に入れ、温度が 60℃, 70℃, 80℃, 90℃, 100℃ となるようにそれぞれ維持した状態で 60 分間熱処理し、チタン酸ストロンチウム粉末を得た。

【0049】

このようにして得られたチタン酸ストロンチウム粉末の粒度分布と結晶格子の XRD ピーク (111) 半価幅の数値を判定結果と共に表 4 に示す。

【0050】

因みに、前記の粒度分布は、実施例 1 と同様の方法にて計測を行った。また、前記の結晶格子の XRD ピーク (111) 半価幅、即ち (111) 面の XRD ピーク半価幅は、得られた粉末に対して粉末 X 線回折測定を行い、この測定により得たプロファイルをリートベルト解析によりフィッティングして算出する方法 (F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198) によって求めた。

【0051】

【表 4】

試料番号	処理液の温度(°C)	処理液の pH	処理液の Sr モル比	処理時間 (min)	粒度分布 (標準偏差/平均粒径)	結晶性 ((111) 半価幅)	評価
4-1	60	12	0.2	60	35%	0.280°	×
4-2	70	12	0.2	60	34%	0.275°	×
4-3	80	12	0.2	60	23%	0.239°	○
4-4	90	12	0.2	60	21%	0.230°	○
4-5	100	12	0.2	60	21%	0.228°	○

【0052】

表 4 に示すように、処理温度が 80℃ 以上の試料番号 4-3, 4-4, 4-5 では結晶格子の (111) 面のピーク半価幅が 0.240° 以下に低下していて、処理粉末の結晶性が向上していることが確認できる。これに対し、処理温度が 70℃ 以下の試料番号 4-1, 4-2 では結晶格子の (111) 面のピーク半価幅が 0.270° よりも高い値であり、試料番号 4-3 ~ 4-5 のような効果は得られないことが確認できる。

【0053】

【実施例 5】

まず、実施例 4 と同様に、シュウ酸塩法による合成によってチタン酸ストロンチウム粉末を得た。

【0054】

次に、合成後のチタン酸ストロンチウム粉末を、pH が 6, 7, 8, 9, 10

、11、12に調製され且つ処理粉末に含まれるストロンチウム（Sr）のモル数の0.2倍のストロンチウムを含む水酸化ストロンチウム水溶液がそれぞれ入った密閉容器に入れ、液温度が100℃となるように維持した状態で60分間熱処理し、チタン酸ストロンチウム粉末を得た。前記のpH調製された液は、水にチタン酸ストロンチウム粉末の物性に影響のない水酸化ストロンチウムまたは酢酸を添加することによって作成した。

【0055】

このようにして得られたチタン酸ストロンチウム粉末の粒度分布と結晶格子のXRDピーク（111）半価幅の数値を判定結果と共に表5に示す。尚、粒度分布と結晶格子のXRDピーク（111）半価幅を求める方法は実施例4と同様である。

【0056】

【表5】

試料番号	処理液の温度(℃)	処理液のpH	処理液のSrモル比	処理時間(min)	粒度分布 (標準偏差/平均粒径)	結晶性 ((111)半価幅)	評価
5-1	100	6	0.2	60	44%	0.280°	×
5-2	100	7	0.2	60	29%	0.246°	○
5-3	100	8	0.2	60	27%	0.242°	○
5-4	100	9	0.2	60	26%	0.236°	○
5-5	100	10	0.2	60	25%	0.233°	○
5-6	100	11	0.2	60	23%	0.230°	○
5-7	100	12	0.2	60	21%	0.228°	○

【0057】

表5に示すように、液のpHが7以上の試料番号5-2、5-3、5-4、5-5、5-6、5-7では粒度分布が30%未満に狭くなっており、処理粉末の粒度分布が向上していることが確認できる。これに対し、液のpHが6（酸性）の試料番号5-1では粒度分布に大きな変化がなく、試料番号5-2～5-7のような効果は得られないことが確認できる。

【0058】

【実施例6】

まず、実施例4と同様に、シュウ酸塩法による合成によってチタン酸ストロン

チウム粉末を得た。

【0059】

次に、合成後のチタン酸ストロンチウム粉末を、処理粉末のストロンチウム (Sr) のモル数の0倍, 0.1倍, 0.2倍, 0.3倍, 0.4倍のストロンチウムを含み且つ pH が12に調製された水酸化ストロンチウム水溶液がそれぞれ入った密閉容器に入れ、液温度が100℃となるように維持した状態で60分間熱処理し、チタン酸ストロンチウム粉末を得た。前記の Sr モル数が調製された液は、水に水酸化ストロンチウム ($Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$) , 塩化ストロンチウム ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$) または酢酸ストロンチウム ($Sr(CH_3COO)_2 \cdot 1/2H_2O$) を添加することによって作成した。

【0060】

このようにして得られたチタン酸ストロンチウム粉末の粒度分布と結晶格子のXRDピーク(111)半価幅の数値を判定結果と共に表6に示す。尚、粒度分布と結晶格子のXRDピーク(111)半価幅を求める方法は実施例4と同様である。

【0061】

【表6】

試料番号	処理液の温度(℃)	処理液の pH	処理液の Sr モル比	処理時間 (min)	粒度分布 (標準偏差/平均粒径)	結晶性 ((111)半価幅)	処理前後の Ba/Ti 比変化(モル比)	評価
6-1	100	12	0	60	23%	0.238°	0.010	○
6-2	100	12	0.1	60	22%	0.231°	0.006	○
6-3	100	12	0.2	60	21%	0.228°	0.000	○
6-4	100	12	0.3	60	22%	0.227°	-0.001	○
6-5	100	12	0.4	60	21%	0.228°	-0.002	○

【0062】

表6に示すように、液に含まれるストロンチウム (Sr) のモル数が0.1倍以上の試料番号6-2, 6-3, 6-4, 6-5では、熱処理前後の Ba/Ti 比(モル比)の変化が0.006以下であり、処理粉末のAサイト金属であるストロンチウムの溶出が抑制されていることが確認できる。

【0063】

以上の実験及び検証からすれば、前記の第2ステップにおける熱処理温度は8

0℃以上が好ましく、また、処理液のpHは7もしくは7よりも大きいアルカリ性であることが好ましいと判断できる。また、処理液に含まれるSrモル数は0.1倍以上で好結果が期待できると判断できる。

【0064】

前記の第1、第2ステップを経て製造されたセラミック粉末は乾燥、粉碎工程を経て最終的な材料粉末となり、このセラミック粉末は積層セラミックコンデンサ等のセラミック電子部品の誘電体部を構成する材料として使用される。

【0065】

図1は前記のセラミック粉末を原料として作成された誘電体部を備える積層セラミックコンデンサを示すもので、この積層セラミックコンデンサは、前記のセラミック粉末を原料として作成された誘電体部1と、誘電体部1の長さ方向両端面に端縁が交互に露出するように埋設された多数の内部電極2と、内部電極2の露出端と接続するように誘電体部1の長さ方向両端部の表面に形成された一対の外部電極3とを備える。

【0066】

この積層セラミックコンデンサを製造するときには、まず、前記のセラミック粉末に、ポリビニルブチラル樹脂等のバインダと、エタノール等の有機溶剤と、必要に応じて可塑剤や分散剤を加えて混合してスラリーを作成する。次に、ダイコータやドクターブレード等を用いて前記スラリーをポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルム上に所定厚みで塗工してグリーンシートを作成し乾燥させる。次に、グリーンシート上に、Ni等の卑金属粉末を含有した電極ペーストをスクリーン印刷やグラビア印刷等によって $m \times n$ 配列(m , n は整数)で所定厚みで印刷して未焼成内部電極層を形成し乾燥させる。次に、電極層印刷後のグリーンシートを $m \times n$ 配列の未焼成内部電極層を含む大きさで切断して剥離し、剥離したシートを電極層を有しないシートと共に必要枚数積み重ねて圧着して未焼成積層物を得る。次に、未焼成積層物をチップサイズに分断し、これを焼成して直方体形状の単位チップを得る。因みに、単位チップの長さ方向両端部には焼成後の内部電極層が交互に露出する。次に、単位チップの長さ方向両端部に前記と同じ電極ペーストを塗布し焼き付けて一対の外部電極を形成する。尚、単位チッ

プを焼成する前に単位チップの長さ方向両端部に電極ペーストを塗布し、単位チップと外部電極用ペーストの焼成を同時に行うようにしてもよい。

【0067】

前記の製造方法により得たセラミック粉末は結晶格子の結晶性が高く誘電特性に優れたものであり、同セラミック粉末を原料として作成された誘電体部（単位チップ）に高い誘電率を確保することができるので、前記のようにして得られた積層セラミックコンデンサの品質を格段高めることができる。また、近年における小型大容量化の要求に答えるために厚さ $1\ \mu\text{m}$ のグリーンシートを作成する場合でも、セラミック粉末として粒径が $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であればシート厚み方向により多くの粒界を存在させることができるので、長寿命化を図ることができる。

【0068】

セラミック粉末の粒径は小さければ良いというものではなく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 未満では期待する誘電特性が得にくいと言われていることから、グリーンシートの薄層化を行う場合でも実用的な粒径範囲は $0.05\sim 0.2\ \mu\text{m}$ となる。

【0069】

前記の製造方法で得られるセラミック粉末の最大粒径は、第1ステップにおいて非湿式処理による合成で得られたセラミック粉末の粒径に依存するが、下記表7の試料番号7-6～7-15に示すように固相法によりチタン酸バリウムを合成する場合には、原材料の比表面積 (m^2/g) を選択することによって $0.2\ \mu\text{m}$ 以下、或いは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下のセラミック粉末を合成することが可能であるので、 $0.05\sim 0.2\ \mu\text{m}$ の粒径範囲のセラミック粉末を前記の製造方法で得ることに問題はない。

【0070】

【表 7】

試料番号	原材料の比表面積(m^2/g)		合成後の BaTiO_3 の粒径(μm)
	BaCO_3	TiO_2	
7-1	5	7	>0.2
7-2	10	7	>0.2
7-3	10	20	>0.2
7-4	14	7	>0.2
7-5	14	20	>0.2
7-6	14	30	≤ 0.2
7-7	14	40	≤ 0.2
7-8	20	20	≤ 0.2
7-9	20	30	≤ 0.2
7-10	20	40	<0.1
7-11	20	50	<0.1
7-12	30	20	≤ 0.2
7-13	30	30	<0.2
7-14	30	40	≤ 0.1
7-15	30	50	<0.1

【0071】

また、誘電体部を有する積層セラミックコンデンサ等のセラミック電子部品にあっては、誘電体部の誘電率低下を原因となる粒子内空孔を極力排除しなければならない。前記の製造方法では第1ステップにおけるセラミック粉末の合成が非湿式処理によるものであるため合成過程で粒子内に空孔を生じることは基本的にはないが、第2ステップの熱処理条件によっては粒子内に空孔を生じることもあり得るためこの場合には注意を要する。

【0072】

例えば、単位体積当たりのチタン酸バリウムの充填率が100%の場合には誘電率の低下は基本的には零であるが、粒子内に空孔が存在して充填率が低下すると誘電率は大きく低下してしまう。計算によれば、充填率が99.5%の場合で誘電率は4%低下し、充填率が99.0%の場合で誘電率は7%低下し、充填率が98.5%の場合で誘電率は11%低下する。

【0073】

誘電率低下は誤差を含めて5%以内とすることが好ましいため、これを実現するには1粒子内の空孔の占める面積を5%以下とすることが望ましい。因みに、

ここでの面積比率は、セラミック粉末を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察し、2次元像で現れる粒子の面積に対する空孔の面積割合を求めたものである。

【0074】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明に係るペロブスカイト構造を有するセラミック粉末の製造方法によれば、結晶格子の結晶性が高く誘電特性に優れたセラミック粉末を得ることができ、結晶格子が正方晶系のセラミック粉末にあつては粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下で、結晶格子の c/a 軸比が 1.006 以上で、1粒子内の空孔の占める面積が 5% 以下のセラミック粉末を得ることができ、また、結晶格子が立方晶系のセラミック粉末にあつては粒子径が $0.2\mu\text{m}$ 以下で、結晶格子のXRDピーク（111）半価幅が 0.270 以下で、1粒子内の空孔の占める面積が 5% 以下であるセラミック粉末を得ることができる。

【0075】

また、前記のセラミック粉末は結晶格子の結晶性が高く誘電特性に優れているため、これをセラミック電子部品の誘電体部、例えば、積層セラミックコンデンサの誘電体部の構成材料として用いれば、高容量で高品質の積層セラミックコンデンサを得ることができ、積層セラミックコンデンサの小型大容量化にも大きく貢献できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

積層セラミックコンデンサの断面図

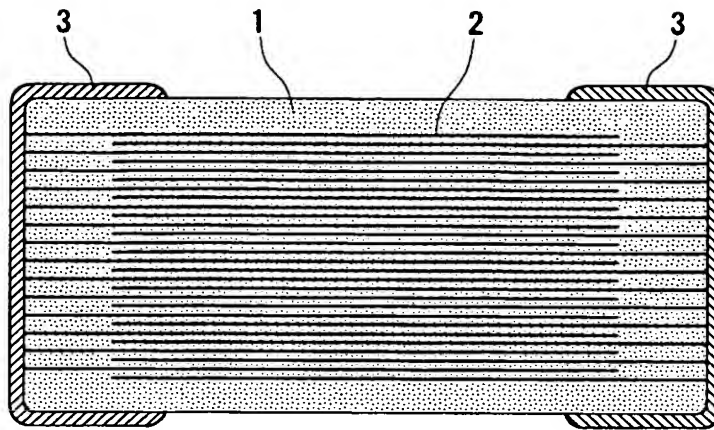
【符号の説明】

1…誘電体部、2…内部電極、3…外部電極。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶性の高く誘電特性に優れたセラミック粉末を得ることができる新規な製造方法を提供する。

【解決手段】 原材料である炭酸バリウム (BaCO_3) 粉末と酸化チタン (TiO_2) 粉末を Ba/Ti モル比が 1.0 となるように秤量して混合した後、これを 1000°C の温度で仮焼することにより、固相法による合成によってチタン酸バリウム (BaTiO_3) 粉末を得る。そして、合成後のチタン酸バリウム粉末を、 $\text{pH} 7$ 以上の水または水酸化バリウム水溶液が入った密閉容器に入れ、温度が 80°C 以上となるようにそれぞれ維持した状態で 60 分間熱処理し、チタン酸バリウム粉末を得る。

特願 2 0 0 3 - 0 8 0 4 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 0 4 2 8 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都台東区上野 6 丁目 1 6 番 2 0 号

氏 名

太陽誘電株式会社